

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 318 160 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.06.2003 Patentblatt 2003/24

(51) Int Cl⁷: C08G 18/16, C08G 18/02,
C07D 251/34

(21) Anmeldenummer: 02022727.8

(22) Anmeldetag: 11.10.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsländer:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.12.2001 DE 10159803

(71) Anmelder: Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• Kohlstruk, Stephan, Dr.
48249 Dülmen (DE)
• Poersch, Waltraud
44628 Herne (DE)
• Ewald, Michael
45768 Marl (DE)
• Windmüller, Manuela
45768 Marl (DE)

(54) **Katalysatoren und Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten, damit hergestellte Polyisocyanate und deren Verwendung

EP 1 318 160 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten, damit hergestellte Polyisocyanate und deren Verwendung.

[0002] Für hochwertige Ein- und Zweikomponenten Polyurethanlacke mit hoher Licht- und Wetterbeständigkeit werden als Isocyanatkomponente insbesondere Isocyanurat- und Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen eingesetzt. Die Oligo- bzw. Polymerisierung von Isocyanaten zu derartigen Polyisocyanaten ist seit langem bekannt. Eine Reihe von Herstellverfahren wurde entwickelt, die sich in bezug auf die Katalysatorauswahl, in bezug auf die einzusetzenden organischen Isocyanate oder auch in Hinblick auf verfahrenstechnische Parameter voneinander unterscheiden (vgl. z. B. GB-PS 1391 166, EP 82 987, DE 39 02 078, EP 339 396, EP 224 165; s. auch H.J. Laas et al. in *J. Prakt. Chem.* 336 (1994), 185ff.).

[0003] Zur Trimerisierung geeignete Isocyanate, z. B. aromatische, cycloaliphatische und aliphatische di- und höherwertige Polyisocyanate, können nach verschiedenenartigen Verfahren hergestellt werden (Annalen der Chemie 562 (1949), Seiten 75ff.). Technisch insbesondere bewährt hat sich die Herstellung durch Phosgenierung von organischen Polyaminen zu den entsprechenden Polycarbaminsäurechloriden und deren thermische Spaltung in organische Polyisocyanate und Chlorwasserstoff. Alternativ können organische Polyisocyanate auch ohne die Verwendung von Phosgen, d. h. nach phosgenfreien Verfahren, hergestellt werden. Nach Angaben der EP-B-0 126 299, EP 126 300 und EP 355 443 beispielsweise können (cyclo)aliphatische Diisocyanate - wie 1,6-Hexamethylidisocyanat (HDI) und/oder isomere aliphatische Diisocyanate mit 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und 1-Isocyanato-3-isocyanato-methyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat bzw. IPDI) - hergestellt werden durch Umsetzung der zugrundeliegenden (cyclo)aliphatischen Diamine mit Harnstoff und Alkoholen zu (cyclo)aliphatischen Bis-carbaminsäureestern und deren thermische Spaltung in die entsprechenden Diisocyanate und Alkohole.

[0004] Zur Oligomerisierung lässt man die (cyclo)aliphatischen Diisocyanate in Gegenwart des Katalysators, gegebenenfalls unter Verwendung von Lösungsmitteln und/oder Hilfsstoffen, bis zum Erreichen des gewünschten Umsatzes reagieren. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von partieller Trimerisierung, da der angestrebte Umsatz in der Regel deutlich unterhalb von 100 % liegt. Danach wird die Reaktion durch Desaktivierung des Katalysators abgebrochen und das überschüssige monomere Diisocyanat üblicherweise abgetrennt, in der Regel durch Kurzweg- oder Dünnschichtdestillation. Die Desaktivierung erfolgt thermisch oder durch Zusatz eines Katalysatorinhibitoren. Geeignet sind Säuren wie beispielsweise p-Toluolsulfinsäure oder Bis(2-Ethylhexyl)phosphat, Alkylierungsmittel

oder auch Acylierungsreagenzien.

[0005] Als Katalysatoren für die Trimerisierung von Isocyanaten zu den angestrebten Isocyanurat- und ggf. Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten können beispielsweise tertiäre Amine, Phosphine, Alkaliphenolate, Aminosilane, quartere Ammoniumhydroxide oder quartäre Ammoniumcarbonate eingesetzt werden. Gut geeignete Oligomerisierungskatalysatoren sind auch Hydroxide, Halogenide oder Carboxylate von Hydroxylalkylammonium-Ionen (vgl. z. B. EP 351 873, EP 798 299, US 5 290 902), Alkalimetallsalze sowie Zinn-, Zink- bzw. Bleisalze von Alkykarbonsäuren. In Abhängigkeit vom Kontakt ist auch die Verwendung von diversen Co-Katalysatoren wie z. B. OHfunktionalisierten Verbindungen oder Mannichbasen aus sekundären Aminen und Aldehyden bzw. Ketonen möglich.

[0006] Je nach verwendetem Katalysatortyp und Reaktionstemperatur erhält man Polyisocyanate mit unterschiedlichen Anteilen an Isocyanurat- bzw. Uretdiongruppen. Die Produkte sind meist klare, aber in Abhängigkeit vom Katalysatortyp, der Diisocyanatqualität, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsfahrtweise mehr oder weniger stark gelbfärbte Produkte. Für die Herstellung hochwertiger Polyurethanlacke sind jedoch Produkte mit einer möglichst niedrigen Farbzahl erwünscht.

[0007] Die Auswahl eines geeigneten Katalysators kann nach unterschiedlichen Kriterien erfolgen.

[0008] Besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Trimerisierung von Isocyanaten im technischen Maßstab ist zum Beispiel der Einsatz von quartäreren Hydroxylalkylammoniumcarboxylaten als Oligomerisierungskatalysatoren. Diese Kontakte vom Cholin-Typ sind thermisch labil. Es ist unnötig, die Trimerisierung bei Erreichen des gewünschten Umsatzes durch Zusatz potentiell qualitätsmindernder Katalysatorinhibitoren abzustoppen. Statt dessen erlaubt die gezielte thermische Deaktivierung eine optimale Prozesskontrolle. Vorteile bietet die Thermotabilität auch unter dem Gesichtspunkt der Prozesssicherheit. Ein unkontrolliertes "Durchgehen" der Reaktion ist ausgeschlossen, sofern die zudosierte Katalysatormenge das übliche Maß nicht um ein Vielfaches übersteigt.

[0009] Als vorteilhaft für die Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten hoher Farbgüte haben sich Aminosilylverbindungen erwiesen (US 4 412 073, US 4 537 961, US 4 675 401, US 4 697 014). Darüber hinaus erlauben sie eine sichere Reaktionskontrolle und lassen sich mit Wasser oder Alkoholen leicht deaktivieren.

[0010] Die Klasse der Aminosilylkatalysatoren ist allerdings mit dem Nachteil einer geringen katalytischen Aktivität behaftet, so dass wirtschaftliche Raum-Zeit-Ausbeuten nur bei Einsatz verhältnismäßig großer Katalysatormengen realisiert werden können. Dies ist jedoch mit weiteren Nachteilen verbunden. Zum einen stellt es einen ernst zu nehmenden Kostenfaktor dar, denn der Kontakt wird durch die Deaktivierung irrever-

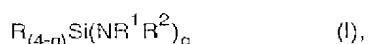
sibel zerstört und kann nicht nutzbringend in den Prozess zurückgeführt werden. Zum anderen gelangen zwangsläufig größere Mengen des deaktivierten Katalysators in das Produkt mit ggf. negativen Konsequenzen für dessen Eigenschaftsprofil.

[0011] Es gibt daher einen Bedarf für Si-basierende Katalysatoren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten, die nicht die Nachteile der Aminosilylverbindungen des Stands der Technik aufweisen.

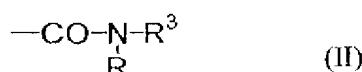
[0012] Der vorliegenden Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, neue Si-basierende Katalysatoren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten zur Verfügung zu stellen, die sich einerseits durch eine signifikant gestiegerte Aktivität auszeichnen, andererseits aber dennoch eine sichere Reaktionskontrolle und Prozesssicherheit gestatten.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator für die Trimerisierung von Isocyanaten, bestehend aus dem Reaktionsprodukt von

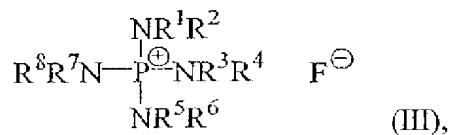
A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



bei der $q = 1$ oder 2 ist,
 R gleichzeitig oder unabhängig von einander für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyloder Alkylarylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht und zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
 R^1 für R , SiR_3 oder einen Amidrest der Formel (II)



steht,
 R^2 gleich R oder H ist, wobei - sofern R^1 kein Amidrest ist - R^2 mit R^1 über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein kann, und
 R^3 gleich R oder SiR_3 ist,
und
B) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazenumfluoriden, Alkylarylamino-schweifeltrifluoriden, Dialkylamino-schweifeltrifluoriden, Diarylaminoschweifeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorstannate und Tetraalkylammoniumhexafluorosilikaten, Aminophosphoniumfluoriden der allgemeinen Formel (III)

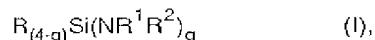


wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 für verzweigte oder auch unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkyreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 sowie R^5 und R^6 sowie R^7 und R^8 über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können,

im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1

[0014] Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen bestehend aus dem Reaktionsprodukt von

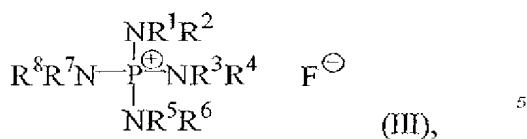
20 A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



bei der $q = 1$ oder 2 ist,
 R gleichzeitig oder unabhängig von einander für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyloder Alkylarylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht und zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
 R^1 für R , SiR_3 oder einen Amidrest der Formel (II)



steht,
 R^2 gleich R oder H ist, wobei - sofern R^1 kein Amidrest ist - R^2 mit R^1 über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein kann, und
 R^3 gleich R oder SiR_3 ist,
und
B) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazenumfluoriden, Alkylarylamino-schweifeltrifluoriden, Dialkylamino-schweifeltrifluoriden, Diarylaminoschweifeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorstannate und Tetraalkylammoniumhexafluorosilikaten, Aminophosphoniumfluoriden der allgemeinen Formel (III)

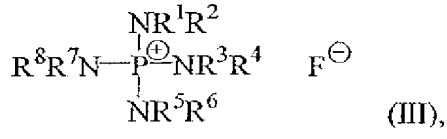


wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können, im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Katalysatoren. Dabei wird mindestens eine geeignete siliziumorganische Verbindung mit mindestens einer Si-N-Bindung (Verbindungen A) sowie mindestens ein geeignetes nucleophiles Fluorierungsmittel (Verbindungen B), gegebenenfalls in Gegenwart eines Solvations- und/oder Komplexierungsmittels und/oder Phasentransferkatalysators, bei einer Temperatur von -20 °C bis 200 °C miteinander zur Reaktion gebracht.

[0016] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Katalysatoren geeignete Verbindungen A) sind Aminosilane, Silylharnstoffe oder Silazane oder auch Mischungen derselben, beispielsweise Methylaminotrimethylsilan, Diethylaminotrimethylsilan, Dibutylaminotrimethylsilan, Diethylaminodimethylphenylsilan, Bis(dimethylamino)dimethylsilan, Bis(diethylamino)dimethylsilan, Bis(dibutylamino)dimethylsilan, Bis(dimethylamino)methylphenylsilan, N-Methyl-N-trimethylsilyl-N'-methyl-N'-butylharnstoff, N-Trimethylsilyl-N-methyl-N',N'-dimethylharnstoff, N-Trimethylsilyl-N-ethyl-N',N'-dimethylharnstoff, N-Trimethylsilyl-N-butyl-N'-butyl-N'-trimethylsilylharnstoff, Trimethylsilylpyrrolidin, Trimethylsilylmorpholin, Trimethylsilylpiperidin, Trimethylsilylpirazin, Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,3-Diethyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan, Hexaethyldisilazan und 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan.

[0017] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Katalysatoren geeignete Verbindungen B) sind Alkali- und Erdalkalifluoride beispielsweise Kaliumfluorid, Caesiumfluorid, Phosphazenumfluoride wie zum Beispiel 1,1,1,3,3-Hexakis(dimethylamino)diphosphazenumfluorid (Lit.: R. Schwesinger et al., Angew. Chem. 103, 1991, 1376-1378), Aminophosphoniumfluoride der allgemeinen Formel (III)



wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder auch unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können, wie zum Beispiel Bis(2-methoxyethyl)amino-tris(pyrrolidino) phosphoniumfluorid, Bis(2-methoxyethyl)amino-tris(piperidino)phosphoniumfluorid, Bis(2-methoxyethyl)amino-tris(dimethylamino)phosphoniumfluorid oder Morpholino-tris(diethylamino)phosphoniumfluorid, Dialkyl-, Diaryl- oder Alkylarylamino-schweifeltrifluoride wie zum Beispiel Bis(2-methoxyethyl)amino-schweifeltrifluorid oder Diethylamino-schweifeltrifluorid sowie Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, -triphenyldifluorstannate und -hexafluorosilikate, wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorsilikat, Tetrabutylammoniumtriphenyl-difluorstannat und Tetrabutylammoniumhexafluorosilikat.

[0018] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Katalysatoren kann "in situ" erfolgen, d.h. der Katalysator wird in der Di- oder Polyisocyanatmatrix erzeugt, deren Trimerisierung durchgeführt werden soll. Dazu werden die zur Ausbildung des Katalysators notwendigen Komponenten A und B unabhängig voneinander dem entsprechenden Di- oder Polyisocyanat zugemischt. Alternativ können die Katalysatorkomponenten zunächst außerhalb der Isocyanatmatrix in Substanz bzw. in einem Lösemittel miteinander zur Reaktion gebracht und der Kontakt auf diese Weise vorgefertigt werden. Die Herstellung kann grundsätzlich in Gegenwart eines oder mehrerer Solvations- und/oder Komplexierungsmittel(s) und/oder Phasentransferkatalysator(s) erfolgen. Geeignete Komplexierungsmittel sind Polyethylenoxide, zum Beispiel Ethylenenglykoldimethylether oder Polyethylenenglykoldimethylether, Kronenether wie zum Beispiel Dibenzo-18-Krone-6 oder N,N'-Dibenzyl-4,13-diaza-18-Krone-6 oder auch Cryptanden wie zum Beispiel 1,10-Diaza-4,7,13,16,21-penta-oxabicyclo[8.8.5]tricosan. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind organische Ammonium- und Phosphoniumsalze, die in der Polyisocyanatmatrix löslich sind.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Katalysatoren zur Trimerisierung von Mono-, Di- oder Polyisocyanaten.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten durch katalytisch induzierte

Trimerisierung organischer Mono-, Di- oder Polyisocyanate, wobei als Trimerisierungskatalysatoren erfundungsgemäß Katalysatoren zum Einsatz gelangen [0021] Gegenstand der Erfindung sind ferner nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisocyanate sowie ihre Verwendung

[0022] Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polyisocyanate können alle bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen sowie aromatischen Mono-, Di- sowie Polyisocyanate eines NCO-Gehaltes von weniger als 70 Gewichtsprozent in reiner Form oder als beliebige Mischungen untereinander verwendet werden. Beispielhaft seien aufgeführt: Cyclohexandiisocyanate, Methylcyclohexandiisocyanate, Ethylcyclohexandiisocyanate, Propylcyclohexandiisocyanate, Methyl-diethyl-cyclohexandiisocyanate, Phenylendiisocyanate, Toluylendiisocyanate, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanate, Butandiisocyanate, Pentandiisocyanate, Hexandiisocyanate (z. B. Hexamethylenediisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI)), Heptandiisocyanate, Octandiisocyanate, Nonandiisocyanate (z. B. 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI)), Nonantriisocyanate (z. B. 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN)), Dekandi- und Triisocyanate, Undekandi- und -triisocyanate, Dodecandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl)cyclohexylmethan (H₁₂MDI), Isocyanatomethyl-methylcyclohexylisocyanate, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆XDI) sowie 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4-H₆XDI). Die Aufzählung versteht sich inklusiv aller Regio- und Stereoisomeren der beispielhaft benannten Isocyanate. Bevorzugt werden HDI, IPDI, MPDI, TMDI, 1,3- und 1,4-H₆XDI, NBDI sowie Mischungen aus HDI und IPDI eingesetzt.

[0023] Auch Monoisocyanate können in Gegenwart der erfundungsgemäßen Katalysatoren in Isocyanurate überführt werden, zum Beispiel Ethylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Tölylisocyanat, Benzylisocyanat sowie alle Regio- und Stereoisomeren der nachstehend benannten Verbindungen: Propylisocyanate, Hexylisocyanate, Octylisocyanate und Methoxypropylisocyanat.

[0024] Für das erfundungsgemäße Verfahren ist es unwesentlich, über welchen Syntheseweg das eingesetzte Isocyanat hergestellt wurde, d. h. mit oder ohne Verwendung von Phosgen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die zur Erreichung eines wunschgemäßen NCO-Gehaltes notwendige Katalysatormenge auch von der Qualität des Mono-, Di- oder Polyisocyanats abhängt. Erfahrungsgemäß macht ein ansteigender Gehalt des Isocyanats an hydrolysierbaren Chlorverbindungen eine Erhöhung der Katalysatormenge erforderlich, so dass ein inhibiter Effekt des hydrolysierbaren Chlors auf den Kontakt angenommen werden kann.

[0025] Ebenso wie Aminosilylverbindungen können

auch verschiedene nucleophile Fluorierungsmittel, unter ihnen beispielsweise Kaliumfluorid und Caesiumfluorid, die Trimerisierung von Isocyanaten induzieren (s. EP 0315 692; Y Nambu, T. Endo, J. Org. Chem. 1993, 58, 1932-1934). Die aus Kombination dieser beiden Spezies hervorgehenden erfundungsgemäßen Katalysatoren weisen jedoch eine höhere Trimerisierungsaktivität auf. Sie können chemisch oder zum Teil auch thermisch deaktiviert werden.

[0026] Es ist zur Herstellung der erfundungsgemäßen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate unwesentlich, ob der erfundungsgemäße Katalysator in dem zu trimerisierenden Mono-, Di- oder Polyisocyanat löslich ist, oder nicht.

[0027] Die Herstellung der Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanale durch partielle Trimerisierung kann kontinuierlich (Rohrreaktor oder Kesselkaskade) erfolgen oder auch batchweise durchgeführt werden. Die erfundungsgemäßen Katalysatoren werden in geringer Konzentration zwischen 0,01 und 5,0 Gew.-%, eingesetzt. Die exakte Menge ist abhängig vom individuellen Katalysator, vom Umsatzziel und von der Verfahrensweise.

[0028] Die Trimerisierung kann isotherm in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 100 °C, bevorzugt 20 °C und 80 °C durchgeführt werden. Die Reaktion kann unter quantitativer Umsetzung der beteiligten Isocyanatgruppen des/der Ausgangs(poly)isocyanat(es)/mischung erfolgen oder bei beliebigen Umsetzungsgraden unterbrochen werden. Bevorzugt wird ein Umsatz von 10 - 50 % angestrebt. Ist der gewünschte Umsatz erreicht, wird die Trimerisierung durch Zudosierung (unter)stöchiometrischer Mengen eines Deaktivierungsmittels abgestoppt. Zur Inhibierung des Katalysatorsystems eignen sich zum Beispiel Säuren oder Säurederivate wie HCl, organische Sulfonsäuren oder saure Ester der phosphorigen Säure und Phosphorsäure.

[0029] Die Reaktionsführung kann auch exotherm ausgelegt werden. In diesem Fall wird die Temperatur der Reaktionsmischung bestehend aus dem erfundungsgemäßen Katalysator und dem Ausgangs(poly)isocyanat bzw. der Ausgangs(poly)isocyanat(mischung) zur Initiierung der exothermen Trimerisierung auf 120 - 160 °C, bevorzugt auf 80 - 120 °C, erhöht.

[0030] Alternativ können die zur Bildung des erfundungsgemäßen Katalysators notwendigen Bestandteile bzw. der Katalysator in vorgefertigter Form auch zudosiert werden, nachdem das Ausgangs(poly)isocyanat bzw. die Ausgangs(poly)isocyanat(mischung) die zur Initiierung der exothermen Reaktion notwendige Temperatur erreicht hat. Die exakte Temperatur, bei der die exotherme Umsetzung initiiert wird, ist unter anderem eine Funktion des Isocyanats, des individuellen Katalysators und der Katalysatorkonzentration und kann leicht experimentell ermittelt werden. In aller Regel wird der erfundungsgemäße Katalysator im Zuge der exotherm verlaufenden Trimerisierung, bei der Temperaturen von bis zu 220 °C erreicht werden thermisch vollständig zer-

stört. Fortschreitender NCO-Verlust der Produkte der exothermen Trimerisierung bei Lagerung, z. B. bei 50 °C, weist darauf hin, dass die thermische Zerstörung des Katalysators nicht quantitativ erfolgt ist. In diesem Fall muss zur vollständigen Deaktivierung des Katalysators ein chemischer Inhibitor zugesetzt werden. Die notwendige Menge lässt sich leicht experimentell ermitteln.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl lösemittelfrei als auch unter Verdünnung des zur Trimerisierung vorgesehenen Mono-, Di- oder Polyisocyanates bzw. der Mischungen davon durchgeführt werden. Zur Verdünnung eignen sich grundsätzlich alle gegenüber NCO-Gruppen inerten organischen Verbindungen wie z. B. Toluol, Xylool(c), höhere Aromaten, Ether und Ester. Die lösemittelfreie Variante ist bevorzugt.

[0031] Zur Herstellung Isocyanuratgruppen enthaltender Polyisocyanate werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren der Formel (I) bevorzugt in Mengen von 0,01 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,02 - 3 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des eingesetzten Ausgangs(poly)isocyanates bzw. der Ausgangs(poly)isocyanat(mischung) (en), eingesetzt. Die exakte Menge lässt sich leicht experimentell ermitteln und ist abhängig von der katalytischen Aktivität des individuellen Kontaktes, dem Umsatzziel und der Verfahrensweise. Die Trimerisierung kann isotherm oder exotherm, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Nach erfolgter chemischer oder thermischer Deaktivierung des Katalysators kann das nicht umgesetzte Monomer, sei es Mono-, Di- oder niedermolekulares Polyisocyanat, durch Kurzwegverdampfung, Dünnschichtverdampfung oder Extraktion abgetrennt und anschließend wiederverwendet werden. Die Abtrennung von überschüssigem/n Ausgangsisocyanat(en), erfolgt vorzugsweise, wenn die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte für Anwendungen im Polyurethanlack- und -beschichtungssektor bestimmt sind.

[0032] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der monomerbefreiten isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanate, als Zwischenprodukte für Polyurethanbeschichtungen, für Polyurethandispersionen, Klebstoffe und als Polyisocyanat-Komponente in 1- und 2-Komponenten Polyurethansystemen.

[0033] Die erfindungsgemäß hergestellten monomerbefreiten isocyanuratgruppenhaltigen Isocyanurate stellen nützliche Zwischenprodukte für Polyurethanbeschichtungen, z. B. Leder und Textilbeschichtungen, und für Polyurethandispersionen und Klebstoffe dar, und sind besonders wertvoll als Polyisocyanat-Komponente in 1- und 2-Komponenten Polyurethansystemen für wetter- und lichtbeständige Polyurethaniacke. Dabei können die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sowohl als solche als auch in mit Blockierungsmitteln blockierter Form zum Einsatz gelangen. Geeignete Blockierungsmittel sind dabei beispielsweise Lactame wie ϵ -Caprolactam, Oxime wie Methylethylketoxim oder Butanonoxim, Triazole wie 1H-1,2,4-Triazol, leicht enolisier-

bare Verbindungen wie Acetessigester oder Acetylaceton oder auch Malonsäurederivate wie Malonsäurediester mit 1-10 C-Atomen in den Alkoholresten.

5 Beispiele

[0034] Alle Prozentangaben verstehen sich, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtsprozente. Sämtliche Reaktionen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Beispiel 1 (*In situ*-Herstellung des Katalysators und Trimerisierung)

15 [0035]

a) Eine Mischung aus 800 g HDI, 1,2 g (0,15 %) Caesiumfluorid und 0,24 g (0,35 %) Heptamethyl-disilazan wurde unter Rühren langsam auf 140 °C erhitzt. Nach 1 h ließ man auf 80 °C abkühlen, versetzte zur Deaktivierung mit 0,12 g (0,018 %) Methanol und filtrerte vom Caesiumfluorid ab. Das Trimerisat wies einen NCO-Gehalt von 43,3 % auf (ca 24 % Umsatz). Abschließend wurde das überschüssige Monomer vom Polyisocyanat durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Das entmonomeralisierte Harz hatte einen NCO-Gehalt von 23,1 %.

b) Eine Mischung aus 800 g HDI und 2,4 ml einer 0,5 molaren Lösung 1,1,1,3,3-Hexakis(dimethylamino)-phosphazenumfluorid und 1,4 g (0,18 %) Heptamethyl-disilazan wurde vorsichtig auf 80 °C erhitzt. Nach 40 min betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung 40,2 % (ca. 36 % Umsatz). Die Reaktion wurde durch Zusatz von 5,8 g einer 2,5%igen Lösung von HCl in HDI abgestoppt, filtriert und überschüssiges Monomer durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Das monomerbefreie Polyisocyanat hatte einen NCO-Gehalt von 22,2 %.

c) Eine Mischung aus 800 g HDI und 0,7 g (0,08 %) Tetrabutylammonium-triphenyldifluorosilikat und 0,7 g (0,08 %) Heptamethyl-disilazan wurde vorsichtig auf 60 °C erhitzt. Nach 90 min betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung 38,7 % (ca. 40 % Umsatz). Die Reaktion wurde durch Zusatz von 2,4 g einer 2,5%igen Lösung von HCl in HDI abgestoppt, filtriert und überschüssiges Monomer durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Das monomerbefreite Polyisocyanat hatte einen NCO-Gehalt von 21,9 %.

55

Beispiel 2 (*In situ*-Herstellung des Katalysators und Trimerisierung)

[0036]

a) Eine Mischung aus 800 g IPDI und 6,4 ml einer 0,5 molaren Lösung von 1,1,1,3,3-Hexakis(dimethylamino)-phosphazenumfluorid und 1,4 g (0,18 %) Heptamethyldisilazan wurde vorsichtig auf 60 °C erhitzt. Nach 10 min bei 60 °C betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung 31,2 % (ca 33 % Umsatz). Die Reaktion wurde durch Zusatz von 10,1 g einer 2,9%igen Lösung von HCl in HDI abgestoppt, filtriert und überschüssiges Monomer durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Das monomerbefreite Polyisocyanat hatte einen NCO-Gehalt von 17,7 %

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

[0037]

a) Eine Mischung aus 1000 g HDI und 10 g (1 %) Heptamethyldisilazan wurde 2 h bei 140 °C gerührt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und bestimmte den NCO-Gehalt der Reaktionsmischung zu 38,6 % (entspricht einem Umsatz von ca 40 %). Nach Deaktivierung des Katalysators mit 4 g Methanol wurde überschüssiges HDI durch Kurzwegverdampfung entfernt. Das monomerbefreite Polyisocyanat wies einen NCO-Gehalt von 21,8 % auf.

b) Eine Mischung aus 800 g HDI und 4 g (0,5 %) Heptamethyldisilazan wurde 4 h bei 140 °C gerührt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und bestimmte den NCO-Gehalt der Reaktionsmischung zu 40,1 % (entspricht einem Umsatz von ca 36 %). Nach Deaktivierung des Katalysators mit 1,6 g Methanol wurde überschüssiges HDI durch Kurzwegverdampfung entfernt. Das monomerbefreite Polyisocyanat wies einen NCO-Gehalt von 22,0 % auf.

c) Eine Mischung aus 800 g HDI und 8 g (1 %) Heptamethyldisilazan wurde 8 h bei 100 °C gerührt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und bestimmte den NCO-Gehalt der Reaktionsmischung zu 39,9 % (entspricht einem Umsatz von ca 36 %). Nach Deaktivierung des Katalysators mit 3,2 g Methanol wurde überschüssiges HDI durch Kurzwegverdampfung entfernt. Das monomerbefreite Polyisocyanat wies einen NCO-Gehalt von 21,9 % auf.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

[0038] Eine Mischung aus 800 g IPDI und 8 g (1 %)

Heptamethyldisilazan wurde 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem sich kein Umsatz feststellen ließ wurde weitere 2 h bei 140 °C gerührt. Der Umsatz betrug weniger als 3 %. Die Reaktion wurde abgebrochen, auf die Aufarbeitung wurde angesichts des geringfügigen Umsatzes verzichtet

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

[0039]

a) Eine Mischung aus 800 g HDI und 1,2 g (0,15 %) Caesiumfluorid wurde auf 100 °C aufgeheizt und 20 min bei dieser Temperatur belassen. Nachdem kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurde die Temperatur weiter erhöht und die Reaktionsmischung 60 min bei 140 °C gerührt. Der Umsatz betrug weniger als 5 %. Die Reaktion wurde abgebrochen, auf die Aufarbeitung wurde angesichts des geringfügigen Umsatzes verzichtet.

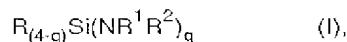
b) Eine Mischung aus 800 g HDI und 7 ml einer 0,5 molaren Lösung von 1,1,1,3,3-Hexakis(dimethylamino)-phosphazenumfluorid wurde vorsichtig auf 80 °C erhitzt. Nach 30 min betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung 40,1 % (ca 36 % Umsatz). Die Reaktion wurde durch Zusatz von 5,1 g einer 2,5%igen Lösung von HCl in HDI abgestoppt und überschüssiges Monomer durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Das monomerbefreite Polyisocyanat hatte einen NCO-Gehalt von 22,4 %

c) Eine Mischung aus 800 g HDI und 1,3 g (0,16 %) Tetrabutylammonium-triphenyldifluorosilikat und 1,4 g (0,18 %) Heptamethyldisilazan wurde vorsichtig auf 80 °C erhitzt. Nach 2 h betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung 39,8 % (ca 36 % Umsatz). Die Reaktion wurde durch Zusatz von 3,5 g einer 2,5%igen Lösung von HCl in HDI abgestoppt, filtriert und überschüssiges Monomer durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Das monomerbefreite Polyisocyanat hatte einen NCO-Gehalt von 22,3 %

Patentansprüche

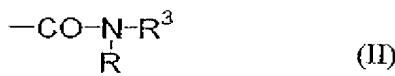
1. Katalysator für die Trimerisierung von Isocyanaten, bestehend aus dem Reaktionsprodukt von

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



bei der q = 1 oder 2 ist,
R gleichzeitig oder unabhängig von einander

für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht und zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
R¹ für R, SiR₃ oder einen Amidrest der Formel (II)



5

10

steht,
R² gleich R oder H ist, wobei - sofern R¹ kein
Amidrest ist - R² mit R¹ über eine Alkylenbrücke
miteinander verknüpft sein kann, und
R³ gleich R oder SiR₃ ist,
und

B) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazenumfluoriden, Alkylarylamino-schwefeltrifluoriden, Dialkylaminoschwefeltrifluoriden, Diarylamino-schwefeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorstannaten und Tetraalkylammoniumhexafluorosilikaten, Aminophosphonium-fluoriden

der allgemeinen Formel (III)

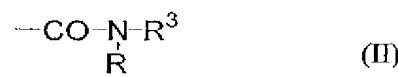
15

20

25

30

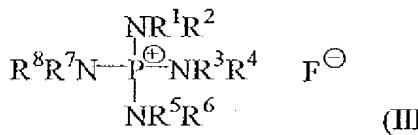
R gleichzeitig oder unabhängig von einander
für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht und
zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
R¹ für R, SiR₃ oder einen Amidrest der Formel (II)



steht,
R² gleich R oder H ist, wobei - sofern R¹ kein
Amidrest ist - R² mit R¹ über eine Alkylenbrücke
miteinander verknüpft sein kann, und
R³ gleich R oder SiR₃ ist,
und

B) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazenumfluoriden, Alkylarylamino-schwefeltrifluoriden, Dialkylaminoschwefeltrifluoriden, Diarylamino-schwefeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorstannaten und Tetraalkylammoniumhexafluorosilikaten, Aminophosphonium-fluoriden

der allgemeinen Formel (III)

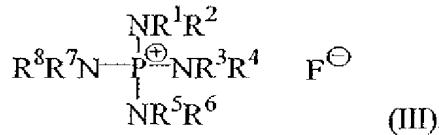


35

wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können,
im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1

40

45

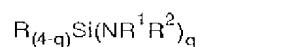


wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder auch unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können,
im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1.

2. Katalysator für die Trimerisierung von Isocyanaten, erhalten durch Umsetzung von

50

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



55

bei der q = 1 oder 2 ist,

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2
dadurch gekennzeichnet, dass Aminosilane, Silylharnstoffe und/oder Silazane als Ausgangskomponenten A) enthalten sind

4. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangskomponenten A) Methylaminotrimethylsilan,

Diemethylaminotrimethylsilan, Dibutylaminotrimethylsilan, Diethylaminodimethylphenylsilan, Bis(dimethylamino)dimethylsilan, Bis(dicethylamino)dimethylsilan, Bis(dibutylamino)dimethylsilan, Bis(dimethylamino)methylphenylsilan, N-Methyl-N-trimethylsilyl-N'-methyl-N'-butylharnstoff, N-Trime-thylsilyl-N-methyl-N',N'-dimethylharnstoff, N-Trime-thylsilyl-N-ethyl-N',N'-dimethylharnstoff, N-Trime-thylsilyl-N-butyl-N'-butyl-N'-trimethylsilylharnstoff, Trimethylsilylpyrrolidin, Trimethylsilylmorpholin, Trimethylsilylpiperidin, Trimethylsilylpiperazin, Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,3-Diethyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan, Hexacothyldisilazan und oder 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan enthalten sind

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

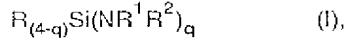
55

5. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Kaliumfluorid, Caesiumfluorid, 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)-diphosphazeniumfluorid als Ausgangskomponenten B) enthalten sind

6. Katalysator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen B) Bis(2-methoxyethyl)amino-tris(pyrrolidino) phosphoniumfluorid, Bis(2-methoxyethyl)amino-tris(piperidino)phosphoniumfluorid, Bis(2-methoxyethyl)amino-tris(dimethylamino)phosphoniumfluorid, Morpholino-tris (diethylamino) phosphoniumfluorid, Bis(2-methoxycetyl)amino-schweifeltrifluorid, Diethylaminoschweifeltrifluorid, Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorsilikat, Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorsilannat, Tetrabutylammoniumhexafluorsilikat enthalten sind

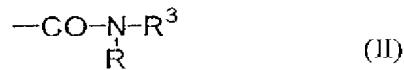
7. Verbindungen bestehend aus dem Reaktionsprodukt von

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I

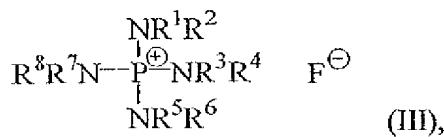


bei der q = 1 oder 2 ist,
R gleichzeitig oder unabhängig von einander für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylest mit 1 bis 16 C-Atomen steht und zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
R¹ für R, SiR₃ oder einen Amidrest der Formel (II)

55



steht,
R² gleich R oder H ist, wobei - sofern R¹ kein Amidrest ist - R² mit R¹ über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein kann, und
R³ gleich R oder SiR₃ ist,
und
C) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazeniumfluoriden, Alkylarylamino-schweifeltrifluoriden, Diarylaminoschweifeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilannaten und Tetraalkylammoniumhexafluorsilikaten, Aminophosphoniumfluoriden
der allgemeinen Formel (III)

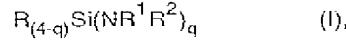


wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder auch unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können,
im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, enthaltend als Ausgangsverbindungen mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 3 oder 4 und mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 5 oder 6

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung, bestehend aus dem Reaktionsprodukt von

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I

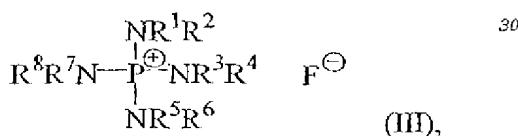


bei der q = 1 oder 2 ist, R gleichzeitig oder unabhängig von einander für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten

aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkylaryltrester mit 1 bis 16 C-Atomen steht und zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
 R¹ für R, SiR₃ oder einen Amidrest der Formel (II)



steht,
 R² gleich R oder H ist, wobei - sofern R¹ kein Amidrest ist - R² mit R¹ über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein kann, und
 R³ gleich R oder SiR₃ ist, und
 B) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazenumfluoriden, Alkylarylamino-schwefeltrifluoriden, Dialkylaminoschwefeltrifluoriden, Diarylaminoschwefeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorostannate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorostannate und Tetraalkylammonium-hexafluorosilikaten, Aminophosphonium-fluoriden der allgemeinen Formel (III)



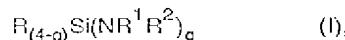
wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder auch unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkytreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können,
 im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1, gegebenenfalls in Gegenwart eines Solvations- und/oder Komplexierungsmittels und/oder Phasentransferkatalysators, bei einer Temperatur von -20 °C bis 200 °C

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass Ausgangsverbindungen gemäß den Ansprüchen 3 oder 4 und 5 oder 6 eingesetzt werden
11. Verwendung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Trimerisierung von Mono-, Di- oder Polyisocyanaten.
12. Verwendung nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,
dass als Isocyanatverbindungen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Mono-, Di- oder Polyisocyanate eingesetzt werden

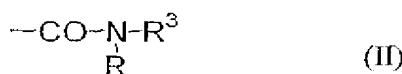
13. Verwendung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass Cyclohexandiisocyanate, Methylcyclohexandiisocyanate, Ethylcyclohexandiisocyanate, Propylcyclohexandiisocyanate, Methyl-diethyl-cyclohexandiisocyanate, Phenylendiisocyanate, Toluylendiisocyanate, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanate, Butandiisocyanate, Pentandiisocyanate, Hexandiisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanate, Octandiisocyanate, Nonandiisocyanate, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanate, wie 4-isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanate, Undekandiund-triisocyanate, Dodecandi- und -triisocyanate, Iso-phorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan (H₁₂MDI), Isocyanatomethyl-methylcyclohexylisocyanate, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆-XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl) (1,4-H₆-XDI) eingesetzt werden
14. Verwendung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass HDI, IPDI, MPDI, TMDI, 1,3- und 1,4- H₆-XDI, NBDI oder Mischungen aus HDI und IPDI eingesetzt werden.
15. Verwendung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Monoisocyanate Ethylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Tolylisocyanat, Benzylisocyanat sowie alle Regio- und Stereoisomeren der Verbindungen: Propylisocyanate, Hexylisocyanate, Octylisocyanate und Methoxypropylisocyanat eingesetzt werden.
16. Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten durch katalytisch induzierte Trimerisierung organischer Mono-, Di- oder Polyisocyanate,
dadurch gekennzeichnet, dass Trimerisierungskatalysatoren, bestehend aus dem Reaktionsprodukt von

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



bei der q = 1 oder 2 ist.

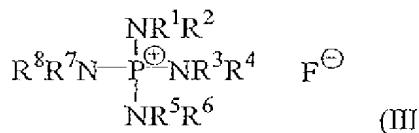
R gleichzeitig oder unabhängig von einander für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht und zwei Reste R über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein können,
R¹ für R, SiR₃ oder einen Amidrest der Formel (II)



steht.

R² gleich R oder H ist, wobei - sofern R¹ kein Amidrest ist - R² mit R¹ über eine Alkylenbrücke miteinander verknüpft sein kann, und
R³ gleich R oder SiR₃ ist, und

B) Verbindungen ausgewählt aus Alkalifluoriden, Erdalkalifluoriden, Phosphazenumfluoriden, Alkylarylamino-schwefeltrifluoriden, Dialkylaminoschwefeltrifluoriden, Diarylaminoschwefeltrifluoriden, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorsilikate, Tetraalkylammonium-triphenyldifluorstanmate und Tetraalkylammonium-hexafluorosilikaten, Aminophosphonium-fluoriden der allgemeinen Formel (III)



wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ für verzweigte oder auch unverzweigte aliphatische, gegebenenfalls alkoxy-substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und jeweils die Paare R¹ und R² sowie R³ und R⁴ sowie R⁵ und R⁶ sowie R⁷ und R⁸ über eine Alkylenbrücke, die gegebenenfalls auch die Heteroatome O, S oder N enthalten kann, miteinander verknüpft sein können, im Verhältnis 1/100 > A/B > 100/1 eingesetzt werden

17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, oder aromatische Mono-, Di oder Polyisocyanate eingesetzt werden

18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,

dass Cyclohexandiisocyanate, Methylcyclohexandiisocyanate, Ethylcyclohexandiisocyanate, Propylcyclohexandiisocyanate, Methyl-diethyl-cyclohexandiisocyanate, Phenylendiisocyanate, Tolylendiisocyanate, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanate, Butandiisocyanate, Pentandiisocyanate, Hexandiisocyanate, wie Hexamethylene-diisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanate, Octandiisocyanate, Nonandiisocyanate, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanate, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und Triisocyanate, Undekandiund-triisocyanate, Dodecandi- und -Triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan (H₁₂MDI), Isocyanatomethyl-methylcyclohexylisocyanate, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4-H₆XDI) eingesetzt werden

19. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass HDI, IPDI, MPDI, TMDI, 1,3- und 1,4-H₆XDI, NBDI sowie Mischungen aus HDI und IPDI eingesetzt werden

20. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass Monoisocyanate ausgewählt aus Ethylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Tolylisocyanat, Benzyllisocyanat sowie alle Regio- und Stereoisomeren der Verbindungen Propylisocyanate, Hexylisocyanate, Octylisocyanate und Methoxy-propylisocyanat eingesetzt werden

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Herstellung der Isocyanurgruppen enthaltenden Polyisocyanate kontinuierlich oder batchweise durchgeführt wird

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 21
dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren in Konzentration zwischen 0,01 und 5,0 Gew-%, eingesetzt werden

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung isotherm in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 100 °C, bevorzugt 20 °C und 80 °C, durchgeführt wird

24. Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 23

25. Verwendung der monomerbefreiten isocyanatgruppenhaltigen Polyisocyanate, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 23, als Zwischenprodukte für Polyurethanbeschichtungen, Polyurethandispersionen, Klebstoffe und als Polyisocyanat-Komponente in 1- und 2-Komponenten Polyurethansystemen. 5 10

26. Verwendung nach Anspruch 25 für Leder- und Textilbeschichtungen oder Polyurethanlacke 15

20

25

30

35

40

45

50

55

12



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 2727

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|-------------------|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokumentes mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7) |
| A | EP 0 447 074 A (ASAHI DENKA) 18. September 1991 (1991-09-18) * Seite 2, Zeile 28 – Zeile 55; Ansprüche 1-3 * | 1 | C08G18/16 C08G18/02 C07D251/34 |
| A | EP 0 671 426 A (BASF) 13. September 1995 (1995-09-13) * Seite 3, Zeile 17 – Seite 5, Zeile 25; Beispiel 8 * | 1 | |
| A | EP 0 089 297 A (RHONE-POULENC SPECIALITÉS CHIMIQUES) 21. September 1983 (1983-09-21) * Seite 2, Zeile 32 – Seite 3, Zeile 9 * * Seite 7, Zeile 12 – Seite 12, Zeile 17; Ansprüche 1,5; Beispiele * | 1 | |
| D | & US 4 537 961 A 27. August 1985 (1985-08-27) ----- | | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI.7) | | | |
| C08G C07D | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort | Abgeschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| DEN HAAG | 17. März 2003 | Bourgenje, A | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | |
| A : technologischer Hintergrund | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | |
| O : rechtschaffene Offenbarung | L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument | | |
| P : Zwischenliteratur | S : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 2727

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr

17-03-2003

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|---|--|
| EP 447074 | A | 18-09-1991 | JP JP AT DE DE EP US | 3195787 B2 3262538 A 131473 T 69115312 D1 69115312 T2 0447074 A2 5264572 A | 06-08-2001 22-11-1991 15-12-1995 25-01-1996 30-05-1996 18-09-1991 23-11-1993 |
| EP 671426 | A | 13-09-1995 | DE CA EP JP ZA | 4405054 A1 2139535 A1 0671426 A1 8027247 A 9501261 A | 24-08-1995 18-08-1995 13-09-1995 30-01-1996 16-08-1996 |
| EP 89297 | A | 21-09-1983 | FR AT BG BR CA CS DD DE DK EP ES FI JP JP JP KR NO PL RO SU US YU | 2522667 A1 13762 T 42678 A3 8300994 A 1200242 A1 8301630 A2 209466 A5 3360255 D1 91183 A 0089297 A1 8401501 A1 830725 A ,B, 1474147 C 58198517 A 63022214 B 8701408 B1 830662 A ,B, 240837 A1 86611 A1 1222199 A3 4537961 A 49783 A1 | 09-09-1983 15-06-1985 15-01-1988 16-11-1983 04-02-1986 17-09-1985 09-05-1984 18-07-1985 05-09-1983 21-09-1983 01-03-1984 05-09-1983 18-01-1989 18-11-1983 11-05-1988 30-07-1987 05-09-1983 18-06-1984 17-04-1985 30-03-1986 27-08-1985 28-02-1986 |